

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

PAT-NO: JP356090838A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56090838 A  
TITLE: PRODUCTION OF COMPOSITE MEMBRANE BY UTILIZING PLASMA IRRADIATION  
PUBN-DATE: July 23, 1981

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HIROTSU, TOSHIHIRO	
ICHIJO, HISAO	
ONISHI, SHUNJI	

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL	N/A

APPL-NO: JP54167944  
APPL-DATE: December 24, 1979

INT-CL (IPC): C08J007/10 , B01D013/00 , C08J005/18 , C08J007/18

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a composite membrane which has excellent water resistance, permeability, strength, etc. and is useful as a dialysis membrane for an artificial kidney, by a method wherein a water-soluble high-molecular membrane is formed on a hydrophobic porous substrate, and the membrane is treated by the irradiation of glow discharge plasma to gel it.

CONSTITUTION: A hydrophobic porous substrate composed of a woven fabric, a ceramic or a hydrophobic high-molecular compd. such as polytetrafluoroethylene, polyethylene, polystyrene or polypropylene, is subjected to a plasma treatment to make the surface thereof hydrophilic. The surface of the above substrate is coated with an aq. soln. of a water-soluble high-molecular compd. such as polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone or polyethylene glycol, and then dried to form a water-soluble high-molecular membrane. Then the water-soluble high-molecular membrane is subjected to a glow discharge plasma treatment to gel it, whereby the desired composite membrane is obtd. This composite membrane is not only useful as a membrane material for dialysis or adsorption, but also has many uses.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—90838

⑬ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和56年(1981) 7 月23日
C 08 J 7/10		7415—4F	
// B 01 D 13/00		7433—4D	発明の数 1
C 08 J 5/18		7415—4F	審査請求 有
7/18		7415—4F	

(全 4 頁)

⑮ プラズマ照射を利用した複合膜の製造方法

茨城県筑波郡谷田部町松代 3 丁目304棟101号

⑯ 特 願 昭54—167944

⑰ 発 明 者 大西俊次

⑱ 出 願 昭54(1979)12月24日

茨城県筑波郡谷田部町二の宮 3 丁目15番地14

⑲ 発 明 者 広津敏博

⑳ 出 願 人 工業技術院長

茨城県筑波郡谷田部町松代 4 丁目407棟405号

㉑ 指定代理人 工業技術院繊維高分子材料研究所長

㉒ 発 明 者 一条久夫

明 細 書

載の方法。

1. 発明の名称 プラズマ照射を利用した複合膜の製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は疎水性多孔質基材上に親水性高分子膜を形成してなる強度のすぐれた複合膜の製造方法に関する。

2. 特許請求の範囲

1 疎水性多孔質基材上に水溶性高分子膜を形成させ、この水溶性高分子膜にグロー放電プラズマ照射してゲル化することを特徴とする複合膜の製造方法。

再生セルロースなどの不溶化した親水性物質は、例えば、人工腎臓用の透析膜など、水系での分離用膜として極めて有用である。これらの場合、親水性物質は、水により膨潤して形成される微細孔を通して透過作用を示すとともに、透析膜と透過物質との間の極性基間の相互作用、とりわけ水素結合による相互作用が透過性に影響する因子と考えられ、重要な働きをなしているものと考えられる。

2 疎水性多孔質基材がポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリスチレン又はポリプロピレンから選ばれた疎水性高分子である特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

3 疎水性多孔質基材をあらかじめプラズマ照射により親水化する特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

4 水溶性高分子がポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリ(アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル)又はポリエチレングリコールから選ばれたものである特許請求の範囲第 1 項記

したがって、もし透過物質との相互作用を示すと考えられている種々の化学基を有するものを任意に透過膜として選択<sup>できるなら</sup>~~してその系に於いて~~、選択的透過性能を発揮させることが可能<sup>なろう</sup>~~となる~~。しかしながら、親水性のある高分子性物質例えば、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレン

オキシド、ポリエチレンイミド、ポリビニルメチルエーテルなどは水との相互作用が極めて強いために、水系の溶媒にはしばしば可溶化し、したがって透析用膜として使用するためには、これらを不溶化し、かつある程度の強度を付与する必要がある。

このような透析膜を強化する方法としては、放射線などによってゲル化する方法や、あるいは汎用の透析膜上に、アクリル酸やアクリルアミドなどのビニル系モノマーを化学的に、ないしは光や放射線を照射して、グラフト重合させ、複合膜とする方法などいくつかの方法が提案されている。しかし、放射線照射を行う方法は設備的なコストを含めると高価となり、かつ危険性を伴うので簡便に行うことができないという欠点がある。また、グラフト重合させる方法は比較的簡単であるが、モノマーの精製をはじめとして、十分な膜性能を有するものを得るには、厳密な条件下で反応を行わなければならないという難点があった。

本発明者らは、この従来法の欠点を克服するた

物質の膜をその上に形成するのは不可能である。したがって疎水性多孔質基材の表面を親水化するために、本発明においてはプラズマ照射処理する。なお、疎水性多孔質基材ではなくともと親水性のセルローズアセテート多孔フィルムなどに水溶性高分子を塗布した場合、これらの水溶性高分子が孔の内部まで入り込み、乾燥した状態では支持基材のフィルムが収縮して、複合フィルムとして用いるには好ましいものは得られない。それゆえ本発明において、多孔質基材は疎水性であって、プラズマ表面処理によって表面部位が親水性にされるものであることが必要である。

本発明においてプラズマ照射処理は非重合性もしくは重合性のいずれかによって行われる。すなわち多孔質ポリプロピレンなどの場合は、非重合性プラズマ処理によって十分な親水性をもたすことができる。このプラズマ処理は例えば窒素やヘリウムなどを用いるガスプラズマ照射処理によって行われる。また、ポリテトラフルオロエチレン多孔質フィルムの場合は、非重合性プラズマ照

め種々検討を重ねた結果、先に提案したプラズマ処理技術を利用した多孔性シートの処理方法(特開昭54-126276号公報)によって得られる多孔性シートを、基材として用い、その上に水溶性高分子膜を形成させたのち、グロー放電プラズマ照射を行うことによって水溶性高分子がゲル化し不溶化することを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、疎水性多孔質基材上に水溶性高分子膜を形成し、この水溶性高分子膜をグロー放電プラズマ照射してゲル化することを特徴とする複合膜の製造方法を提供するものである。

本発明において用いられる疎水性多孔質基材としては、市販のポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、~~ポリブチレン~~、ポリエチレン、ポリスチレンなどの疎水性高分子の多孔質フィルムやフィルターがあげられる。また疎水性の~~紙~~織布あるいはセラミックや焼結板もあげることができる。これらの多孔質基材は疎水性であるので、そのままでは、~~は~~水性であり、親水性の高分子

射によっては十分な親水性が付与できないので、親水性のプラズマ重合薄膜を与えるアクリロニトリル、ビリジンなどの低圧蒸気中でプラズマ照射を行う重合性プラズマ照射処理を行う必要がある。この場合、プラズマ重合膜の厚さは数10Å程度で十分であり、したがって多孔フィルムの孔性すなわち孔径にはなんら影響がない。この程度の処理を施すことにより、多孔質基材とプラズマ重合薄膜との間で比較的強い密着度を保証することができる。

本発明方法において、非重合性プラズマ処理あるいは重合性プラズマ処理のいずれの場合も、その多孔性基材表面の親水化は達せられるけれども、これだけでは、その多孔性基材は透水性を示すには至らない。例えば、平均孔径0.2μのポリプロピレン多孔フィルム上あるいは平均孔径10μのポリテトラフルオロエチレン多孔フィルム上のいずれの場合も、そのような表面をプラズマ処理によって親水化したものでも、これだけ大きな孔径であるにもかかわらず常圧下では孔を通しての透水

性を有するまでには至らない。この事実は、親水化が多孔フィルム上のごく表面部のみで起っており、フィルム内部の孔は親水化されていないことを示唆している。したがって、次に述べるように、水溶性高分子をこの多孔フィルム上に塗布した場合、これらは、フィルム孔の内部まで浸透しているわけではなく、ごく表面部でとどまっているものと考えられる。

本発明において、疎水性多孔質基材上に水溶性高分子を塗布する場合には、その適度の濃度の水溶液を調製し、これに親水化した多孔質基材を浸せきしてもよいし、あるいはその溶液を絵画用のブラシやローラーで薄く塗布するようにしてもよい。いずれの場合も、その多孔質基材の表面を水平に保って風乾すると、その間に水溶液は、まんべんなく均一に広がり、良好な水溶性高分子膜を形成できる。

このようにして得られた複合二重膜の、水溶性高分子膜の面に対して、非重合性、非酸化性ガスすなわちヘリウム、アルゴンのような希ガス、あ

ルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリ(アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル)、ポリエチレングリコールなどがあげられるが、ポリビニルメチルエーテルが特に好ましい。

なお、本発明方法においては、プラズマ照射処理による親水化処理、及びゲル化不溶化処理のいずれの場合も、プラズマ反応条件はグロー放電の際の周波数や内部電極法のような反応処理法に合わせて適宜選択できるものである。

本発明方法によれば、耐水性がすぐれ、透過作用及び機械的強度の高い複合膜が得られる。この複合膜は透析あるいは吸着用の膜材料として有用であるばかりでなく、その他幅広い用途を有する。

次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

市販の平均孔径  $0.2 \mu$  の多孔性ポリプロピレンフィルム(商品名ジュラガード2400)を  $10 \text{ cm}$  四方に切り、プラズマ反応装置(特開昭 54-

るいは窒素ガスなどからのガスプラズマを適当な時間照射して架橋反応を行わせ、その水溶性高分子膜をゲル不溶化する。このガスプラズマの照射時間は通常  $10 \text{ 秒} \sim 30 \text{ 分}$  である。この照射時間は水溶性高分子膜の厚さが厚くなるに従って長くする必要がある。もし、ゲル不溶化処理時間が短い場合、あるいは極端に水溶性高分子膜が厚い場合良好な複合膜は得られず水中においては離する傾向が認められた。一般に高分子はプラズマ照射により脱水素反応を起こし、(1)活性化したラジカル種の再結合による架橋反応と、(2)末端のラジカル種からのフラグメンテーションの2つの反応が生じているとされており、いずれの高分子の場合にも、これら両者は平行して起っているものと考えられる。そしてこれら2つの反応の相対的な反応比によりゲル化しやすいかあるいは分解しやすいかが決定される。本発明においてはプラズマ照射によりゲル化し、架橋薄膜層を形成する高分子種を選択する必要がある。このような本発明に用いられる水溶性高分子としては、ポリビニル

126276号公報参照)内に設置し、十分に排気して  $1 \times 10^{-4} \text{ torr}$  程度まで到達させたあと、ニードルバルブより  $60 \times 10^{-3} \text{ torr}$  の窒素ガスを導入する。これが一定圧になったところで、 $13.56 \text{ MHz}$  のラジオ波を用いる誘導結合法によるグロー放電発生電源を点じ、プラズマを発生させてフィルムの表面処理を行った。このときのディスチャージ・パワーは  $50 \text{ W}$ 、処理時間は  $1 \text{ 分間}$  であった。こうしてプラズマ処理を施したフィルム面に対し、ポリビニルメチルエーテル(東京化成工業(株)製の  $10\%$  水溶液をブラシにより塗布し、水平にした状態で一昼夜風乾し、さらに真空中で乾燥して水分を完全に除去した。こうして得られた被覆高分子膜の厚さは、重量法によって、約  $25 \mu$  程度であることがわかった。

このようにして形成したフィルムをあらためて、プラズマ反応装置内に入れ、前記と同様に窒素ガスを導入したのち、 $60 \times 10^{-3} \text{ torr}$  のアルゴンガスを導入し、 $50 \text{ W}$  で  $20 \text{ 分間}$  プラズマ照射した。これによりポリビニルメチルエーテルが

ゲル・不溶化し、かつ多孔質フィルムに固定化した構造の複合膜が得られた。

#### 実施例2

平均孔径  $10.0\mu$  の多孔性ポリテトラフルオロエチレンフィルム上に、アクリロニトリルを、 $30\times 10^{-3}$  torr の真空下、50 W のディスチャージ・パワーで1分間プラズマ反応させ、約  $200\text{\AA}$  の厚さの重合薄膜を形成させた。この薄膜は親水性であり、そのポリテトラフルオロエチレンフィルムを、ポリビニルメチルエーテルの10%水溶液に浸せきすると重合薄膜を形成した面のみがぬれた状態となり、ポリビニルメチルエーテルの第2層を有するフィルムが形成できた。これを実施例1と同様にして乾燥させたところ、新しく形成されたポリビニルメチルエーテル層の厚さは約  $20\mu$  であった。これをアルゴンガスプラズマ下で20分間反応させ、ゲル・不溶化して複合膜を得た。

特許出願人 工業技術院長 石坂 誠一

指定代理人 繊維高分子材料研究所長 岡太